

(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

Offenlegungsschrift ₁₀ DE 43 36 748 A 1

(51) Int. Cl.5: C 08J 3/24 B 29 C 35/08 F 26 B 3/28 F 26 B 19/00



DEUTSCHES PATENTAMT Aktenzeichen: Anmeldetag:

P 43 36 748.8 28. 10. 93

Offenlegungstag:

16. 6.94

(3) Innere Priorität: (32) (33) (31) 17.11.92 DE 42 38 841.4

(71) Anmelder: Lackfabrik Hch. Jordan GmbH, 97076 Würzburg, DE

(74) Vertreter: Egerer, K., Dr.phil., 82491 Grainau (72) Erfinder:

Knorsch, Karl, 97950 Großrinderfeld, DE; Schmidt, Gernot, 97218 Gerbrunn, DE

Rechercheantrag gem. § 43 Abs. 1 Satz 1 PatG ist gestellt Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

- (A) Verfahren zur Blitztrocknung und Blitzhärtung und dafür geeignete Einrichtungen und strahlungshärtbare **Produkte**
- Es wird ein Verfahren beansprucht zum Trocknen und Härten von durch Strahlungseinwirkung härtbaren Lacken, Farben, Klebstoffen und Kunststoffschichten, die eine Mehrzahl von Photoinitiatoren enthalten, die, in Kombination, den Bereich von UV-B bis in den an UV-A angrenzenden sichtbaren Bereich reichenden Spektralbereich überdecken, wobei die Strahlungsquelle eine Hochenergie-Elektronenblitz-Einrichtung ist, deren Strahlung dem Sensitivitätsbereich der Photoinitiatoren angepaßt ist und deren Emission im UV-C Bereich vernachlässigbar gering ist. Vorteilhafterweise enthalten die strahlungshärtbaren Abmischungen mindestens drei Photoinitiatoren und überdecken einen Absorptionsbereich, der bis etwa 500 nm reicht.

Je nach Wahl der Photoinitiatoren und deren Konzentration kann die Härtung bei aufeinanderfolgenden Blitzentladungen von der Oberfläche nach unten bzw. in umgekehrter Richtung erfolgen. Vorteilhafterweise bewirkt die Elektronenblitz-Einrichtung eine Beleuchtungsstärke von 10 bis 80

Das Verfahren eignet sich für einen weiten Anwendungsbereich, beispielsweise für Flüssigspachtel und Dickschichten, pigmentierte Abmischungen, Schutzschichten auf optischen Oberflächen sowie kratzfesten Anti-Beschlagschichten, deren Härtung praktisch ohne thermische Belastung des

Megalux pro Blitzentladung. beschichteten Materials erfolgt.

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Trocknen und Härten von Lacken, Klebstoffen und anderen strahlungshärtbaren Produkten sowie die zu dessen Ausführung geeigneten strahlungshärtbaren Produkte und Strahlungsquellen.

Strahlungshärtbare Lacke, Druckfarben und Klebstoffe sind seit geraumer Zeit bekannt. Neben der IR-Härtung hat insbesondere die Härtung mit UV-Strahlung praktische Bedeutung erlangt. Neben der relativ kurzen Härte- bzw. Trocknungszeit ist besonders vorteilhaft, daß für die UV-Härtung sogenannte Lösungsmittel-arme bzw. Lösungsmittel-freie Lacke und andere UV-härtbare Produkte Verwendung finden.

Als Strahlungsquellen für die UV-Trocknung bzw. -Härtung haben sich wassergekühlte UV-Lampen wie Quecksilberdampf-Hochdrucklampen eingeführt. Ein wesentlicher Nachteil ist die relativ hohe Wärmestrahlung. Diese führt zur unerwünschten Filmbildung an der Oberfläche der zu härtenden Schicht und oftmals zu einer nachteiligen Wärmebelastung des mit der Schicht versehenen Gegenstandes. Anstelle üblicher UV-Lampen mit im Inneren angebrachten Elektroden wurden auch bereits UV-Strahler vorgeschlagen, bei denen die Energie für die Bildung und Aufrechterhaltung des Plasmas mittels Mikrowellen-Strahlung in die Innenelektroden-freie Entladungsröhre eingespeist wird.

Obgleich die Trocknungs- bzw. Härtezeiten bei diesen Verfahren gegenüber jenen bei Wärmehärtung wesentlich verringert sind und größenordnungsmäßig Minuten betragen, besteht in der Praxis oftmals der Wunsch nach wesentlich schnellerer Trocknung bzw. Härtung.

Es wurde auch bereits vorgeschlagen, die Härtezeiten dadurch zu verkürzen, daß zur Härtung sehr kurzwellige UV-Strahlung von unter 200 nm Wellenlänge, vorzugsweise in Form von kurzzeitigen Energieimpulsen, verwendet wird.

Als geeignete Strahlungsquellen wurden insbesondere VUV-Excimerstrahler, beispielsweise zur Trocknung von bedruckten Bogen in einer Offset-Druckmaschine, vorgeschlagen. Derartige Strahlungsquellen sind nicht nur sehr aufwendig, sondern wenig geeignet zum Einsatz unter normalen Fabrikationsbedingungen.

Ein weiterer Nachteil der bislang bekannten Verfahren zur Strahlungstrocknung bzw. Strahlungshärtung besteht darin, daß der apparative Aufwand beträchtlich ist und sich grundsätzlich nicht zum transportablen Einsatz eignet. Um eine gleichmäßige Trocknung und Härtung mit UV-Röhren bzw. -Lampen zu erzielen, ist es erforderlich, dafür zu sorgen, daß die mit der strahlungshärtbaren Abmischung beschichteten Flächen in annähernd gleichem Abstand von der bzw. den Strahlern angeordnet sind.

Um den die Strahlungshärtung behindernden Einfluß von Sauerstoff auszuschließen, bedarf es nach dem bisherigen Stand der Technik besonderer Maßnahmen wie Strahlungseinwirkung unter Luftausschluß oder Zusätze zu den zu härtenden Abmischungen, die einen Schutzfilm auf der Oberfläche bilden, der später entfernt werden muß.

Ein weiterer Nachteil der bekannten Verfahren zur Strahlungshärtung ist, daß diese dazu neigen, ein Vergilben der Lackschicht bzw. der Kunststoffunterlagen zu bewirken.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die obenangeführten Nachteile zu vermeiden und mit möglichst geringem Aufwand die Strahlungstrocknung bzw. Strahlungshärtung hierfür geeigneter, strahlungshärtbarer Produkte in verläßlicher und wirtschaftlicher Weise zu erzielen.

Diese Aufgabe wird durch die kennzeichnenden Merkmale des Verfahrensanspruchs 1 gelöst. Vorteilhafte Weiterbildungen des Verfahrens sowie dafür geeignete strahlungshärtbare Abmischungen und Einrichtungen ergeben sich aus den Ansprüchen 1 bis 24.

Überraschenderweise werden alle Nachteile der bisherigen Verfahren zur Strahlungstrocknung bzw. Strahlungshärtung durch die erfindungsgemäße Kombination einer Blitzlicht-Strahlungsquelle, deren erfindungswesentliche Strahlung im UV-B, UV-A und visuellen Bereich liegt und praktisch frei von Strahlung im UV-C Bereich ist, mit einer strahlungshärtbaren Abmischung, die eine Mehrzahl von Photoinitiatoren enthält, die in Kombination den Bereich von UV-B bis in den sichtbaren Bereich, vorzugsweise bis etwa 500 nm überdecken, vermieden.

Nach der bevorzugten Ausführung des Verfahrens nach der Erfindung wird die Härtung mittels einer Mehrzahl von aufeinander folgenden Blitzentladungen bewirkt.

Um entsprechend kurze Trocknungs- bzw. Härtungszeiten zu erzielen, werden nach der beanspruchten Erfindung Blitzstrahlungsquellen benutzt, die an der zu trocknenden bzw. härtenden Oberfläche eine Beleuchtungsstärke von mindestens 10 Megalux bewirken und vorteilhafterweise 80 Megalux nicht übersteigen.

Nach einer vorzugsweisen Ausführung des Verfahren wird die Spektralverteilung der Blitzstrahlung und der Sensitivitätsbereich der Photoinitiatoren mittels der Auswahl der Photoinitiatoren und Steuerung der Blitzentladungs-Stromdichte und -Dauer aufeinander abgestimmt.

Überraschenderweise kann das erfindungsgemäße Verfahren ohne Nachteil unter normalen atmosphärischen Bedingungen durchgeführt werden. Ohne an diese Ausführungen gebunden zu sein, wird angenommen, daß die hohe wirksame Blitzlichtenergie und kurze Einwirkungszeit zu einer derart schnell verlaufenden Trocknung bzw. Härtung führt, daß es zu keiner schädlichen Einwirkung von Sauerstoff aus der Luft kommt.

Weiterhin führt das Verfahren nach der Erfindung zu keiner oder zu vernachlässigbarer Vergilbung der zu härtenden Schicht bzw. der diese tragenden Kunststoffunterlage.

In einer Weiterbildung der Erfindung wird eine Mehrzahl von Blitzentladungsröhren als Strahlungsquelle benutzt.

Überraschenderweise kann durch die Auswahl von Menge und Art der Photoinitiatoren bewirkt werden, daß die Härtung entweder, von der Oberfläche beginnend, mit weiteren Blitzentladungen fortschreitend zur Gesamthärtung führt oder in umgekehrter Richtung verläuft.

10

20

Beispiel 1

Zusammensetzung einer e Flüssigspachtel bzw. Dicksch	rfindungsgemäß von unten i chten:	nach oben härtenden Abmischung, beispielsweise für	. 5
37.7% Polyetheracrylat 40.0% Aliphatisches Urethan 10.0% Tripropylenglykoldiac 10.0% Ethoxyliertes Triomet	rylat		
0.4% Alkylbenzophenon 1.0% p-Phenylbenzophenon 0.5% Phenylhydroxyalkanon 0.4% Netzmittel			10
	Beispie	1 2	15
Zusammensetzung einer e das Lackieren von Bleistiftku		ach unten härtenden Abmischung, beispielsweise für	•
57.4% Polyesteracrylat 8.0% Ethoxyliertes Triomet 32.8% Polyetheracrylat 0.8% Alkylphosphinoxyd 0.5% Benzophenon	nylolpropantriacrylat		20
	Beispie	:1 3	25
Zusammensetzung einer f pigmentierten Systemen:	ür das Verfahren nach der	Erfindung geeigneten Abmischung zur Härtung von	ı 30
12.0% Polyesteracrylat 16.0% Ethoxyliertes Triomet 19.7% Tripropylenglykoldiad 30.0% Polyetheracrylat 0.5% aromatische Ketone 0.8% Alkylphosphinoxyd	hylolpropantriacrylat rylat		35
0.5% p-Phenylbenzophenor 0.5% Phenylhydroxyalkano 20.0% Pigmente und Füllstof	n		40
	Beispie	el 4	
	ir das Verfahren nach der Erf	indung geeigneten, wasserverdünnbaren Abmischung:	: 45
25.0% Polyesteracrylat 68.8% Wasser 1.5% Verdickungsmittel 0.2% Netzmittel 1.0% Phenylhydroxyalkano	n		
0.5% Kombination von Alk 3.0% Mattierungsmittel			50
	Beispi	el 5	
Vorteilhafte Photoinitiato	ren, Harze und Reaktif-Verdi	inner für erfindungsgemäße Abmischungen:	55
	a) Aromatische Ketone Alkylphosphinoxyd p-Phenylbenzophenon Phenylhydroxyalkanon	0.3 — 0.5% 0.4 — 0.8% 0.4 — 0.6% 0.8 — 1.2%	60
	b) Polyesteracrylat Urethalacrylat Polyetheracrylat Oligoetheracrylat	10-15% 10-15% 35-45% 35-40%	65

Soll beispielsweise Hirnholz in der bislang üblichen Weise mit einer UV-härtbaren Lackschicht versehen werden, so erfordert dessen starke Kapillarwirkung, eine Isolierung zwischen Hirnholzoberfläche und Lackauf-

trag vorzusehen. Durch die Kombination der Photoinitiatoren, wie beispielsweise im Beispiel 1, wird eine Polymerisation mit der ersten Blitzbestrahlung von unten her angeregt, so daß eine Aushärtung selbst in den Kapillaren erzielt wird. Nachfolgende Blitze bewirken die Aushärtung der gesamten Schicht.

Bei pigmentierten Abmischungen ist es gleichfalls erforderlich, den Härtevorgang von unten nach oben zu steuern, da anders ein Durchdringen der Blitzstrahlung durch eine oberflächlich gehärtete, pigmentierte Schicht nicht gewährleitet bzw. ausgesehlessen ist

nicht gewährleistet bzw. ausgeschlossen ist.

Dickschichten gleichmäßig zu mattieren war bisher nur durch Zusatz eines großen Anteils an Mattierungsmittel zu erzielen. Ein solcher Zusatz führt jedoch zur unerwünschten Erhöhung der Viskosität und unter Umständen zur Versprödung der Lackschicht. Die Steuerung des Härtevorgangs von unten nach oben gestattet es, mit wesentlich geringeren Mengen an Mattierungsmittel auszukommen.

Die Kombination der Photoinitiatoren zur Härtung von oben nach unten, beispielsweise nach Beispiel 2, eignet sich für extrem dicke, zu trocknende und zu härtende Schichten. Die Oberfläche wird bereits durch die erste Blitzstrahlung gehärtet. Die darunter liegenden Bereiche der Schicht werden durch nachfolgende Blitze progressiv ausgehärtet. Die Anzahl der erforderlichen Blitzbestrahlungen ist eine Funktion der Schichtdicke. Anwendungsgebiete sind beispielsweise die Härtung von transparenten Flüssigspachteln bzw. die Hochglanzbeschichtung von Holzwerkstoffen.

Das Verfahren nach der Erfindung eignet sich insbesondere auch zum Aufbringen von Lack- bzw. Schutzschichten auf optischen Oberflächen, einschließlich solchen von Brillengläsern, Linsen, Spiegeln und Visieren aus Kunststoffen.

20

Beispiel 6

Die folgende Abmischung eignet sich zum Aufbringen von wasserabstoßenden kratzfesten, Säure-, Laugenund Wasserdampf-beständigen Schutzschichten für optische Artikel aus Kunststoffen:

25

30-40 Teile Multifunktionelles Melaminacrylat

70-60 Teile trifunktioneller Reaktifverdünner

0.5 - 1.5 Teile p-phenylbenzophenon

1.5-3 Teile Methylmethylthiophenylmorpholinopropanon

0.1-0.5 Teile Polyethermodifizierte Dimethylpolysiloxan Copolymere

Bei erfindungsgemäßer Auswahl der Photoinitiatoren und Härten mittels Blitzlicht-Strahlungsquelle genügt eine Strahlungseinwirkung von Millisekunden Dauer, so daß ein Vergilben vermieden wird. Die gehärtete Schutzschicht zeigt auch bei nachträglicher UV-Einwirkung durch z.B. Sonnenlicht hohe Resistenz gegen Vergilben.

Da bei der Aushärtung mit Blitzlicht-Strahlung praktisch keine Erwärmung erfolgt, wird die Gefahr einer Verformung des bestrahlten Gegenstandes vollständig vermieden.

Die relativ hohe Strahlungsenergie gestattet das Anbringen der Strahlungsquelle in einer Entfernung von der aus zuhärtenden Oberfläche, die genügt, um auch bei Formteilen eine ausreichend gleichmäßige Bestrahlung sicherzustellen.

Beispiel 7

Die Abmischung nach diesem Beispiel eignet sich zum Aufbringen von kratzfesten Anti-Beschlag-Schichten. Im Gegensatz zum Stand der Technik können diese Schichten erfindungsgemäß mittels Blitzstrahlung anstelle der üblichen thermischen Härtung ausgehärtet werden. Damit gelingt es, derartige Beschichtungen praktisch ohne thermische Belastung des zu beschichtenden Materials und in wirtschaftlicher Weise herzustellen.

6-10 Teile Multifunktionelles Melaminacrylat

5-8 Teile Polyetheracrylatoligomer

9-12 Teile Epoxyacrylat

6-10 Teile ethoxyliertes Trimethylolpropantriacrylat

9-12 Teile Isodecylacrylat

40-60 Teile Lösungsmittelgemisch aus Alkoholen, Glykolether und Azetaten

0.6-1.2 Teile p-phenylbenzophenon

0.1 - 0.3 Teile Polyethermodifizierte Dimethylpolysiloxan Copolymere

4-6 Teile Polysiloxanpolyethercopolymer

Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich durch einen außerordentlich hohen Wirkungsgrad der Strahlungstrocknung bzw. -Strahlungshärtung aus. Damit ist es möglich, mit relativ kompakten Blitzlichteinrichtungen auszukommen. Bevorzugt werden Elektronen-Blitzgeräte mit einer Leistung von 1 bis 10 kJoule pro Blitzröhre benutzt. Derartige Einrichtungen sind nicht nur in der Regel wirtschaftlicher im Bezug auf den Energieverbrauch, sondern gestatten es, sie in leicht transportabler Form auszubilden. Damit wird es auch möglich, die Blitztrocknung bzw. Blitzhärtung am Einsatzort von Lackierarbeiten, beispielsweise zur schnellen Härtung von Türen, Einrichtungs- und anderen lackierten Gegenständen an Ort und Stelle, in Bauwerken, Werkstätten und Privathäusern auszuführen.

Das Verfahren eignet sich grundsätzlich zur Strahlungstrocknung und Strahlungshärtung eines weiten Spektrums von erfindungsgemäßen Abmischungen wie Lacken, Klebschichten, Farben, Maskenschichten und der-

gleichen.

Patentansprüche

- 1. Verfahren zum Trocknen und Härten von durch Strahlungseinwirkung härtbaren Abmischungen aus der Gruppe der Lacke, Farben, Klebstoff- und Kunststoffschichten mittels einer Blitzlicht-Strahlungsquelle, dadurch gekennzeichnet, daß die strahlungshärtbaren Abmischungen eine Mehrzahl von Photoinitiatoren enthalten; daß diese, in Kombination, den Bereich von UV-B bis in den an UV-A angrenzenden sichtbaren Bereich reichenden Spektralbereich überdecken; und daß die Strahlungsquelle eine Hochenergie-Elektronenblitz-Einrichtung ist, deren Strahlung dem Sensitivitätsbereich der Photoinitiatoren bzw. der diese enthaltenden Abmischung angepaßt ist und deren Emission vernachlässigbar gering im UV-C Bereich ist.
- 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Trocknung bzw. Härtung mittels einer Mehrzahl von aufeinander folgenden Blitzentladungen bewirkt wird.
- 3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß eine Abmischung benutzt wird, die mindestens drei Photoinitiatoren enthält.

15

25

40

65

- 4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Photoinitiatoren, in Kombination, einen Absorptionsbereich überdecken, der von UV-B bis etwa 500 nm reicht.
- 5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Beleuchtungsstärke an der Oberfläche der zu trocknenden bzw. zu härtenden Abmischung mindestens 10 Megalux pro Blitzentladung beträgt.
- 6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Beleuchtungsstärke 10 bis 80 Megalux pro Blitzentladung beträgt.
- 7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Spektralverteilung der Blitzlichtstrahlung dem Sensitivitätsbereich der Photoinitiatoren mittels Steuerung der Blitzentladungs-Stromdichte und Dauer angepaßt wird.
- 8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Verfahren mittels einer transportablen Elektronenblitz-Einrichtung an einem beliebigen Einsatzort durchgeführt wird.
- 9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektronenblitz-Einrichtung eine Mehrzahl von Blitzentladungsröhren enthält.
- 10. Strahlungshärtbare Abmischung aus der Gruppe der Lacke, Farben, Klebstoff- und Kunststoffschichten, dadurch gekennzeichnet, daß diese eine Mehrzahl von Photoinitiatoren enthält, die, in Kombination, den Bereich von UV-B bis in den an UV-A angrenzenden sichtbaren Bereich reichenden Spektralbereich überdecken.
- 11. Abmischung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Photoinitiatoren bzw. die diese enthaltende Abmischung einen Absorptionsbereich überdecken, der bis etwa 500 nm reicht.
- 12. Abmischung nach den Ansprüchen 10 und 11, dadurch gekennzeichnet, daß diese mindestens drei Photoinitiatoren enthält.
- 13. Abmischung nach den Ansprüchen 10 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß durch die Wahl der Photoinitiatoren und der Konzentration derselben in der Abmischung die Härtung bei aufeinanderfolgender Blitzlicht-Beleuchtung von der Oberfläche nach unten bzw. umgekehrt erfolgt.
- 14. Abmischung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß diese

a) für die Härtung von unten nach oben		
Aromatische Ketone	0.5%	
Alkylphosphinoxyd	0.8%	45
p-Phenylbenzophenon	0.5%	
Phenylhydroxyalkanon	0.5%	
b) für die Härtung von oben nach unten		
Alkylphosphinoxyd	0.4%	50
p-Phenylbenzophenon	1.0%	30
Phenylhydroxyalkanon	0.5%	
• •		

enthält

- 15. Strahlungshärtbare Abmischung zur Durchführung des Verfahrens nach den Ansprüchen 1 bis 9, gekennzeichnet durch eine Zusammensetzung entsprechend den Beispielen 1 bis 7.
- 16. Einrichtung zum Trocknen und Härten von durch Strahlungseinwirkung härtbaren Abmischungen aus der Gruppe der Lacke, Farben, Klebstoff- und Kunststoffschichten, die eine Mehrzahl von Photoinitiatoren enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß diese eine Elektronenblitz-Einrichtung ist, deren Emissions-Spektrum dem Absorptions-Spektrum der Abmischung bzw. der in der Abmischung enthaltenen Photoinitiatoren angepaßt und deren Emission im UV-C Bereich vernachlässigbar gering ist.
- 17. Einrichtung nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Emission im Bereich von UV-B bis etwa 500 nm durch Steuerung der Entladestrom-Amplitude und Blitzdauer optimiert ist.
- 18. Einrichtung nach den Ansprüchen 16 und 17, dadurch gekennzeichnet, daß diese an der Oberfläche der Abmischung eine Beleuchtungsstärke von mindestens 10 Megalux pro Blitzentladung bewirkt.
- 19. Einrichtung nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß die Beleuchtungsstärke von 10 bis 80 Megalux pro Blitzentladung beträgt.
- 20. Einrichtung nach den Ansprüchen 16 und 17, dadurch gekennzeichnet, daß die elektrische Leistung pro

	Blitzentladung und Blitzröhre 1 bis 10 kJoule beträgt.
	21. Einrichtung nach den Ansprüchen 16 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß diese ein Mehrzahl von
	Blitzröhren enthält.
	22. Einrichtung nach den Ansprüchen 16 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß diese eine in sich geschlossene,
5	transportable Einheit bildet, die zum Einsatz zum Trocknen bzw. Härten von Lack-, Farb- und Klebstoff- schichten an beliebigen, geeigneten Orten wir im Inneren von Wohnräumen dient.
	23. Optischer Gegenstand aus Kunststoff, dadurch gekennzeichnet, daß dieser mit einer kratzfesten, wasser-
	abstoßenden, Säure- und Laugen-beständigen Schutzschicht versehen ist, die nach einem oder mehreren
	der Ansprüche 1 bis 9 aufgebracht ist.
10	24. Optischer Gegenstand nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, daß zur Durchführung des Verfahrens eine dem Beispiel 6 entsprechende Abmischung benutzt wird.